

## Формування квантових точок InAs в матриці GaAs у кінетичному режимі для CVD-методу

С.К. Губа\*

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Одержано 14.02.2017, у відредагованій формі – 27.02.2017, опубліковано online 30.06.2017)

Представлені теоретичні результати дослідження у кінетичному режимі формування квантових точок InAs в системі InAs/GaAs. Теорія може бути використана на кінетичній стадії, коли ансамбль квантових точок є незамодіючим. Проведені оціночні розрахунки характеристик кінетики формування КТ InAs в матриці GaAs, та їх структурних властивостей для CVD – методу. Розраховані результати можуть бути використані для аналізу та оптимізації технології гетеронаноструктур  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InAs}/\text{GaAs}$  для CVD – методу. Крім того вони корисні для моделювання структурних властивостей КТ InAs в системі InAs/GaAs.

**Ключові слова:** Квантова точка. Самоорганізація. Кінетичний режим. CVD – метод.

DOI: [10.21272/jnep.9\(3\).03026](https://doi.org/10.21272/jnep.9(3).03026)

PACS numbers: 68.65. Hb, 81.10.Aj

### 1. ВСТУП

Досягнення у розвитку нанотехнології і фізики наноструктур привели до практичної реалізації оптоелектронних приладів на базі масивів квантових точок (КТ) [1]. Якісний прорив у цій галузі зв'язаний з використанням ефектів самоорганізації напівпровідникових наноструктур в гетероструктурних напівпровідникових системах з утворенням КТ. Таким чином було реалізовано гетеронаноструктури  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InAs}/\text{GaAs}$  з КТ InAs високої кристалічної досконалості, високим квантовим виходом випромінювальної рекомбінації і високою однорідністю щодо розмірів (близько 10 %) у напівпровідникових інжекційних лазерах [2].

На цей час вже розроблено низку технологій які ефективно функціонують і забезпечують отримання гетеронаноструктур  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InAs}/\text{GaAs}$  з КТ InAs для лазерного використання. Це, насамперед, молекулярно-променева [3] та МОС-гідридна епітаксія [4]. Також отримувати КТ InAs в матриці GaAs можна методом хлоридної епітаксії (CVD-метод) [5]. Перспективи розвитку отримання гетеронаноструктур CVD-методом значною мірою пов'язані з низькотемпературною технологією за кінетичним механізмом росту в багатоканальному прямоточному горизонтальному реакторі. КТ InAs в матриці GaAs формуються по механізму Странско-Крастанова. Кінетика росту і розподіл напруг в системі КТ-матриця впливає на розмір, форму і розташування в матриці. Крім того, від геометричних розмірів та форми КТ сильно залежать такі характеристики матеріалу, як час випромінювальної рекомбінації, коефіцієнти оже-рекомбінації, та ін. Однак, до теперішнього часу не досягнуто теоретично передбачених значень параметрів гетеронаноструктур  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InAs}/\text{GaAs}$  з КТ InAs на основі наноструктур отриманих CVD-методом. Залишається багато невирішених питань, що стосуються механізмів росту, хімічного складу, форми, процесів латерального та вертикального впорядкування самоорганізованих масивів кванто-

вих точок InAs в матриці GaAs. Технологічні аспекти самоорганізації КТ InAs в матриці GaAs, та їх кінетика росту потребують аналізу та оцінки кінетичних параметрів формування та структури їх росту в умовах CVD-методу. Тому метою роботи є визначення кінетичних параметрів самоорганізації та структурних властивостей КТ InAs в матриці GaAs для отримання CVD-методом при кінетичному режимі росту, який ґрунтується на модельних уявленнях висвітлених в роботах [6, 7].

### 2. МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ САМООРГАНІЗАЦІЇ КВАНТОВИХ ТОЧЕК НА КІНЕТИЧНІЙ СТАДІЇ РОСТУ

У випадку, коли основним механізмом росту КТ InAs є використання матеріалу із змочуючого шару (ЗШ) InAs - кінетичний режим росту, обумовлений різницею пружних енергій в КТ InAs та у ЗШ InAs. Метастабільною конденсованою фазою є ЗШ InAs із середньою товщиною  $h > h_{eq}$ , де  $h_{eq}$  – рівноважна товщина ЗШ InAs. Зародками нової фази є когерентні островки КТ InAs, а параметром метастабільності системи є величина  $\xi$  [8], яка може бути представлена у вигляді:

$$\xi = h / h_{eq} - 1. \quad (1)$$

Рівноважна товщина ЗШ  $h_{eq}$  визначається балансом пружних сил з силами змочування, відповідно до критерію Мюллера-Керна [11]:)

$$h_{eq} = h_0 k_0 \ln \left( \frac{\Psi_0}{h_0 (1 - z(\theta)) \lambda \varepsilon_0^2} \right) \quad (2)$$

де  $z(\theta)$  – залежний від контактного кута піраміди  $\theta$  острівця КТ InAs коефіцієнт релаксації пружної енергії в острівці КТ InAs, визначається з рис. 1 роботи [6]  $\lambda$  – модуль пружності,  $\varepsilon_0$  – невідповідність решіток КТ InAs з підкладкою GaAs,  $\Psi_0$  – густина змочу-

\*gubask@polynet.lviv.ua

вальної енергії InAs на поверхні підкладки GaAs, і  $h_0$  – висота ЗШ InAs. При  $h > h_{eq}$  відбувається перехід від двомірного до тримірного росту, оскільки зменшення пружної енергії системи переважає над енергією, що додатково витрачається на створення КТ InAs.

Острівки КТ InAs утворюються за рахунок флуктуаційного подолання зародками нової фази активаційного бар'єру нуклеації. Активаційний бар'єр нуклеації  $F$  [10] в одиницях  $kT$  може бути представлений у вигляді:

$$F(T, \zeta) = \frac{T_e}{T \zeta^2}, \quad (3)$$

рівноважна температура  $T_e$  визначає інтенсивність нуклеації острівків при даній температурі поверхні  $T$  та товщині змочувального шару  $h$ . При малих змінах температури поверхні величину  $T_e$  можна вважати не залежною від  $T$ .

Вираз для  $T_e$  [10] у випадку пірамідалих острівків із квадратною основою як у випадку КТ InAs в матриці GaAs має такий вигляд:

$$T_e = \frac{4}{27} \frac{[\sigma(\theta) / \cos \theta - \sigma(0)]^3 (6ctg\theta)^2}{k_B [(1-z(\theta)) \lambda \varepsilon_0^2]^2 \ln^2 [\Psi_0 / h_0 (1-z(\theta)) \lambda \varepsilon_0^2]}, \quad (4)$$

де  $\sigma(0)$  та  $\sigma(\theta)$  – питомі поверхневі енергії в площині поверхні підкладки та бокових граней піраміди КТ InAs із врахуванням перенормування, викликаного невідповідністю решіток,  $\theta$  – контактний кут піраміди. Для характеристики процесів формування острівків при за критичній ефективній товщині осадження, вводиться кінетичний параметр  $Q$ , який по величині дорівнює відношенню часу вирощування рівноважного ЗШ InAs  $t_{eq}$  та характерного часу  $t$  перенесення атомів із ЗШ InAs в сформовані острівки КТ InAs:

$$Q = t_{eq} / t. \quad (5)$$

Численними дослідженнями [8] було показано, що процес зародження острівків КТ InAs проходить при сталій ефективній товщині  $H_0 \approx hc$ . Отриманий в [10] вираз для критичної ефективної товщини  $hc$ , можна представити у вигляді:

$$h_c = h_{eq} \left[ 1 + \left( \frac{2}{5} \frac{T_e}{T \ln Q} \right)^{1/2} \right]. \quad (6)$$

Час вирощування ЗШ InAs рівноважної товщини  $t_{eq} = h_{eq}/V$ , а час вирощування ЗШ InAs критичної товщини  $t_c = hc/V$ . Час росту ЗШ InAs від рівноважної до критичної товщини становить  $t_c - t_{eq}$ .

Отримані в [8] вирази для тривалості стадій нуклеації та характерного часу релаксації острівків КТ InAs за розмірами демонструють наявність отриманої часової залежності:

$$\Delta t = \frac{0.57}{\ln Q} (t_c - t_{eq}), \quad (7)$$

$$t_R = \frac{0.47}{\ln^{1/3} Q} (t_c - t_{eq}). \quad (8)$$

Поверхнева густина острівків виходить на постійне значення, що визначається виразом (9) згідно [12]:

$$N = \frac{4}{l_0^2} h_{eq} \frac{T}{T_e} \left( \frac{\ln Q}{Q} \right)^{3/2}, \quad (9)$$

де  $l_0$  – середній розмір між атомами на поверхні КТ InAs, його значення залишається практично незмінним на стадії релаксації острівків по розмірам. Також встановлено, що функція розподілу острівків по розмірам має вигляд, близький до гауссового, а середній латеральний розмір острівка по закінченню стадії релаксації по розміру  $L_R$  виражається виразом (10) згідно [10]:

$$L_R = \alpha l_0 \left( \frac{h_c - h_{eq}}{l_0^2 N} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

де  $\alpha = (6h_0 c t g \theta l_0)^{1/3}$  – геометричний фактор. Наведені аналітичні залежності дозволяють вирішити задачу кількісного опису процесу формування острівків КТ InAs на кінетичному етапі.

### 3. ЧИСЛОВІ РОЗРАХУНКИ. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Використовуємо експериментальні дані й табличні значення фізичних величин для неорганічних матеріалів. Числові значення фізичних констант для матеріалу КТ InAs, та GaAs підкладки: періоди решіток  $a$ , сталі пружності  $C_{ij}$ , відстань між атомами на поверхні  $l_0$ , які використали у розрахунках, подано в табл. 1.

Таблиця 1 – Фізичні характеристики GaAs, InAs

Матеріал	$l_0, \text{Å}$ [12]	$a, \text{Å}$ [13]	$C_{ij}, \text{ГПа}$ [12]		
			$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
GaAs	-	5,653	122,3	57,1	59,3
InAs	4,29	6,08	83,3	45,3	48,9

Згідно формули (1) визначимо значення параметра метастабільності для системи InAs-GaAs, для цього значення середньої ефективної товщини змочувального шару приймаємо 2 шари [8], а значення рівноважної товщини змочувального шару приймаємо 1,7 шари [10]:  $\xi = 2/1,7 - 1 = 0,177$ .

Згідно формули (3) знайдемо значення активаційного бар'єру нуклеації  $F$ . Для цього із описаних у [13] умов формування перенасиченої газової фази для хлоридних систем необхідних для формування КТ InAs в матриці GaAs оптимальна температура поверхні росту:  $T = 650 \text{ °C} = 923 \text{ K}$ . А згідно формули (4) розраховуємо значення рівноважної температури  $T_e$ . Беручи до уваги питомі поверхневі енергії в площині поверхні підкладки та бокових граней піраміди із роботи [14]  $\sigma(0)_{\text{InAs}} = 0,213 \text{ Дж/м}^2$ ,  $\sigma(\theta) = 0,48 \text{ Дж/м}^2$ ,  $z(\theta) = 0,55$ ,  $\Psi_0 = 0,305 \text{ Дж/м}^2$ , а також значення контактного кута піраміди КТ InAs в матриці GaAs  $\phi = 26^\circ$  згідно роботи [15]. Коефіцієнт релаксації

пружної енергії в острівці КТ InAs  $z(\theta)$  для кута піраміди КТ InAs в матриці GaAs  $\phi = 26^\circ$  знаходимо із залежності коефіцієнта релаксації пружної енергії в острівці як функція контактного кута [6] і  $z(\theta) = 0,55$ . Розраховане значення рівноважної температури  $T_e = 3774$  К. Розрахунок рівноважної температури  $T_e$  показує, що величина  $T_e$  різко зменшується із зростанням невідповідності ґраток, тобто, в системах із великою невідповідністю при інших однакових умовах активаційний бар'єр нуклеації понижується. Рівноважна температура зростає при збільшенні контактного кута, оскільки релаксація пружних напружень у високих острівків є більшою, ніж у пологих. Розраховане відповідно до (3) значення активаційного бар'єру енклеації  $F(T, \xi) = 129,99$ . Інтенсивність нуклеації острівків КТ InAs надзвичайно різко залежить від параметра метастабільності та температури.

Оцінемо процеси формування острівків КТ InAs при за критичній ефективній товщині осадження, які характеризуються кінетичним параметром  $Q$ , згідно (5). Приймаючи мінімальне значення швидкості росту методом низькотемпературного CVD-методу шару InAs [5]  $V = 3 \text{ \AA}/\text{с} = 0,493 \text{ МШ}/\text{с}$ . Оцінивши характерний час перенесення  $t$  атомів із ЗШ InAs в сформовані острівки КТ InAs згідно із [6]  $t \approx 10^{-3}$  с, отримуємо значення кінетичного параметра згідно формули (5)  $Q \approx 4 \cdot 10^3$ . Згідно формули (2) можна оцінити рівноважну товщину змочувального шару InAs  $h_{eq} \approx 1,5 \text{ МШ}$ . Час росту 1,5 моношарів ЗШ InAs складатиме  $t_{eq} \approx 3$  с. Визначивши кінетичний параметр  $Q$ , рівноважний змочувальний шар InAs  $h_{eq}$  та рівноважну температуру  $T_e$ , знаходимо значення для критичної товщини ЗШ InAs  $h_c$ , відповідно формули (2.6)  $h_c \approx 2,162 \text{ МШ}$ . Розрахунок  $h_c$  показує, що не зважаючи на кінетичну природу критичної товщини, значення дуже слабо залежить від швидкості росту, і в основному визначається енергетикою гетероепітаксійної системи. Відповідно час утворення критичного шару  $t_c = h_c/V \approx 5$  с. Оцінемо тривалість стадії нуклеації  $\Delta t$  за (2.7) та релаксації  $t_R$  згідно (2.8) острівків КТ InAs по розмірах, при цьому  $\Delta t \approx 0,14$  с, а  $t_R \approx 0,34$  с. Поверхнева густина острівків КТ InAs виходить на постійне значення, що визначається виразом (2.9)  $N = 1,528 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Розраховуємо середній латеральний розмір острівка КТ InAs після завершення стадії релаксації, розраховувачи геометричний параметр  $\alpha = (6h_{oct}g\theta l_0)^{1/3} = 19,522$  середній латеральний розмір острівка КТ InAs згідно (10)  $L_R = 13,426 \cdot 10^{-9} \text{ нм}$ . Розрахунок згідно (10) показує, що зростання поверхневої густини завжди приводить до зменшення латерального розміру, і навпаки, оскільки в кінці стадії релаксації за розмірами товщина ЗШ рівна своєму рівноважному значенню  $h_{eq}$ , а уся додаткова кількість нанесеного матеріалу розподілена по острівках.

Результати проведених розрахунків параметрів формування масивів КТ InAs на GaAs(100) та їхніх структурних властивостей для CVD - методу зведено у табл. 2.

#### 4. ВИСНОВКИ

На основі отриманих розрахунків табл. 2 можливо зробити деякі загальні висновки відносно

Таблиця 2 – Характеристики процесів кінетики формування КТ InAs, структурних властивостей при температурі  $T = 923$  К CVD-методу

Параметр	Розраховане значення
Неузгодженість параметрів ґраток, InAs з GaAs $\omega$ , відн.од.	0,076
Параметр метастабільності, $\xi$ , МШ	0,177
Швидкість росту шару InAs, $V$ , МШ/с	0,493
Температура росту InAs, $T$ , К	923
Рівноважна температура, $T_e$ , К	3774
Активаційний бар'єр нуклеації, $F$	129,99
Час формування напруженого ЗШ шару InAs, $t_{eq,c}$	3
Висота рівноважного ЗШ InAs, $h_{eq}$ , МШ	1,5
Критична товщина ЗШ InAs, $h_c$ , МШ	2,162
Час росту критичного ЗШ InAs, $t_c$ , с	5
Тривалість нуклеації КТ InAs, $\Delta t$ , с	0,14
Тривалість релаксації по розміру КТ InAs, $t_R$ , с	0,34
Концентрація масиву КТ InAs, $N$ , $\text{см}^{-2}$	$1,528 \cdot 10^{10}$
Середній латеральний розмір КТ InAs, $L_{R,нм}$	13,426

характеру залежності морфології та кінетики формування КТ InAs на поверхні GaAs (100) від керуючих параметрів процесу CVD росту.

Проведений аналіз особливостей кінетики формування КТ InAs в матриці GaAs в умовах CVD росту дозволив оцінити основні параметри, які визначають кінетику формування КТ InAs та їх розміри. Відповідність тривалості різних стадій процесу формування острівків КТ InAs має наступний вигляд:  $\Delta t = 0,14 \text{ с} \ll t_R = 0,34 \text{ с} \ll t_c - t_{eq} = 2 \text{ с}$ . Таким чином, час зародження острівків КТ InAs є значно меншим, ніж час їх релаксації по розмірах, що в свою чергу значно менше часу формування ЗШ InAs критичної товщини. За таких малих значень часу ще не виникає десорбція атомів із поверхні. Інші ефекти, що можуть призвести до зміни механізму росту острівків, наприклад, зменшення швидкості росту за рахунок додаткового потенціального бар'єру для проходження атомів із ЗШ InAs в острівки КТ InAs, викликаного пружними напруженнями, або диполь-дипольною пружною взаємодією острівків, також несуттєві на кінетичному етапі. Зменшення температури самоорганізації КТ InAs уповільнює всі процеси на кінетичному режимі, що робить саморганізацію КТ InAs більш технологічно керованою. Тому застосування низькотемпературного CVD-методу епітаксії розв'язує не тільки проблему створення різних гетеромер, але й сприяє покращенню структурних якостей гетероструктур з вбудованими масивами КТ InAs в матриці GaAs. Отримані результати непогано узгоджуються із результатами досліджень експериментально отриманих структур із КТ InAs на поверхні GaAs (100), молекулярно-променевою (МПЕ) та МОС-гідридною епітаксією.

Отримані кінетичні параметри формування КТ InAs в матриці GaAs дають можливість оптимізувати технологічні режими для CVD – методу, моделювати структуру КТ InAs та морфологію їх масиву на поверхні GaAs (100).

## Формирование квантовых точек InAs в матрице GaAs в кинетическом режиме для CVD-метода

С. К. Губа

Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандэры, 12, 79013 Львов, Украина

Представлены теоретические результаты исследования при кинетическом режиме формирования квантовых точек InAs в системе InAs/GaAs. Теория может быть использована на кинетической стадии, когда ансамбль квантовых точек является не взаимодействующим. Проведенные оценочные расчеты характеристик кинетики формирования КТ InAs в матрице GaAs, и их структурных свойств для CVD-метода. Рассчитанные результаты могут быть использованы для анализа технологии гетеронаноструктур  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InAs}/\text{GaAs}$  для CVD-метода. Кроме того, они полезны для моделирования структурных свойств КТ InAs в системе InAs/GaAs.

**Ключевые слова:** Квантовая точка, Самоорганизация, Кинетический режим, CVD-метод.

## Formation InAs Quantum Dots in a Matrix GaAs in Kinetic Mode for CVD-method

S.K. Guba

Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandery St., 79013 Lviv, Ukraine

We present the results of theoretical study for the kinetic mode of quantum dot formation in the InAs / GaAs system. The theory is valid at the kinetic stage of quantum dot formation, when the island ensemble remains dilute and thus noninteracting. The estimating characteristics of the kinetics formation of InAs quantum dot in the matrix GaAs, and their structural properties at CVD-method. The calculated results can be used to analyze technology heteronanostructures  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InAs}/\text{GaAs}$  for CVD-method. Moreover they are useful for modeling the structural properties of InAs quantum dot in the system InAs/GaAs.

**Keywords:** Quantum dot, Self-organization, Kinetic regime, CVD-method.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. N.N. Ledentsov, V.A. Schukin, T. Kettler, K. Posilovic, D. Bimberg, L.Y. Karachinsky, A.Y. Gladyshev, M.V. Maximov, L.I. Novikov, Y.M. Shernakov, A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, A.R. Kovsh, *J. Cryst. Growth* **301**, 914 (2007).
2. A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, E.V. Nikitina, V.M. Ustinov, Zh.I. Alferov, *Semiconductors* **41**, 606 (2007).
3. T. Sugaya, S. Furue, T. Amano, K. Komori, *J. Crystal Growth* **301-302**, 801 (2007).
4. R.A. Sali, S.A. Mintairov, P.N. Brunkov, A.M. Nadochiy, A.S. Payusov, N.A. Kalyuzhnyy, *Semiconductors* **49**, 1111 (2015).
5. Hisashi Seki, Akinori Koukitu, *Semiconductor Technologies* **19**, 81 (1986).
6. V.G. Dubrovskii, *Semiconductors* **40**, 1123 (2006).
7. S.K. Guba, V.N. Yuzevich, *Semiconductors* **48**, 905 (2014).
8. V.G. Dubrovskii, V.A. Egorov, G.E. Cirlin, N.K. Polyakov, Yu.B. Samsonenko, N.V. Kryzhanovskay, A.F. Tsatsulnikov, V.M. Ustinov, *Semiconductors* **37**, 855 (2003).
9. P. Muller, R. Kern, *Appl. Surf. Sci.* **102**, 6 (1996).
10. V.G. Dubrovskii, Yu.G. Musikhin, G.E. Cirlin, V.A. Egorov, N.K. Polyakov, Yu.B. Samsonenko, A.A. Tonkikh, N.V. Kryzhanovskay, N.A. Bert, V.M. Ustinov, *Semiconductors* **38**, 329 (2004).
11. W.K. Cheah, W.J. Fan, S.F. Yoon, *J. Cryst. Growth* **275**, 440 (2005).
12. S. Adachi *Physical Properties of III-V Semiconductor compounds* (John Wiley and Sons.: 1992).
13. J.M. Moison, F. Houzay, F. Batthe, L. Leprince, E. Andr, O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 196 (1994).
14. S.K. Guba, V.N. Yuzevich, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 4, 04065 (2015).
15. L.I. Goray, N.I. Chkalo, G.E. Tsyrlin, *Tech. Phys.* **54** No 4, 561 (2009).